

Japanese Pat. JP-A-HEI-4-28032 (1992)

PURPOSE: To obtain a high reflectivity and high recording density by forming a reflecting film of a thin film formed by mixing a small ratio of different metals into pure metals, such as Au, Al, etc., and alloying the metals.

CONSTITUTION: This medium is constituted of a substrate 1, a recording layer 2 and the reflecting layer 3. The reflecting layer 3 is the thin film of the alloy composed of at least one kind of the elements selected from a group consisting of Au, Ag, Cu, and Al and at least one kind of the elements selected from a group, consisting of Cr, Ti, Si, Ta, etc. The material of the substrate 1 is preferably transparent plastics. Materials which generate nonreversible shapes and/or form changes with a laser beam are usable for the recording layer 2, for which org. dye thin films, etc. essentially consisting of Te-Se, Te-Se-Pb, etc. are used. The high reflectivity and the high recording sensitivity are obtained, in this way.

No sample of Ag-Sb is disclosed.

⑫ 公開特許公報(A) 平4-28032

⑬ Int. Cl.³
G 11 B 7/24識別記号 庁内整理番号
B 7215-5D

⑭ 公開 平成4年(1992)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光情報記録媒体

⑯ 特 願 平2-134636

⑰ 出 願 平2(1990)5月24日

⑱ 発 明 者 秋 本 悦 二 兵庫県姫路市余部区上余部500

⑲ 発 明 者 津 村 昌 弘 兵庫県姫路市余部区上余部500

⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 越 場 隆

明細書

1. 発明の名称

光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に形成されたレーザー光の照射によって非可逆的な形状および/または形態変化を生じる記録層と、この記録層上に形成された反射層とを有する追記型の光情報記録媒体において、

上記反射層がAu、Ag、Cu、Alからなる群の中から選択された少なくとも1種の元素と、Cr、Ti、Si、Ta、Nb、Pt、Ir、Fe、Re、Sb、Zr、Sn、Ni、Ti、Pd、Coからなる群の中から選択された少なくとも1種の元素との合金の薄膜であることを特徴とする光情報記録媒体。

(2) 上記反射層を構成する合金が下記組成：

$$A_{100-x}B_x$$

(ここで、AはAu、Ag、Cu、Alからなる群の中

から選択された少なくとも1種の元素であり、BはCr、Ti、Si、Ta、Nb、Pt、Ir、Fe、Re、Sb、Zr、Sn、Ni、Ti、Pd、Coからなる群の中から選択された少なくとも1種の元素であり、Xは $0 < X \leq 10$ の範囲を満たす数である)

を有することを特徴とする請求項1に記載の光情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、基板上に形成されたレーザー光の照射によって非可逆的な変化を生じる記録層と、この記録層上に形成された反射層とを有するレーザー光によって情報を記録・再生する追記型の光情報記録媒体に関するものである。

特に、本発明は、情報の記録は追記型光ディスクの書き込み装置で行い、情報の再生はCD、VDとよばれる再生専用光ディスクの再生装置(プレーヤー)を用いて行う方式に用いられるいわゆるCD-ライトワンス(CD-Write-Once)ディス

クまたはVD-ライトワンスディスクに関するものである。

従来の技術

再生専用の光ディスク、すなわち、オーディオ信号をデジタル信号の形で記録したCDとよばれる光ディスクや、ビデオ信号をアナログ信号の形で記録したVDとよばれる光ディスクは古くから実用化されている。

また、レーザー光の照射によって記録膜に非可逆的な特性変化、特に記録膜の形状・形態の変化を起こさせて情報を記録する追記型（ライトワンス型）の光情報記録媒体は静止面ファイリングシステムの記録媒体等として実用化されている。このライトワンス型の光ディスクでは、記録膜としてTe、Bi等の低融点金属やその合金化合物または分散物あるいは色素等が用いられている。

最近、この追記型の記録膜に書き込み装置を用いて記録した記録済みの光ディスクを、安価なCD用の再生装置（プレーヤー）を利用して再生しよ

(2) うとする試みがなされている。この方式ではCDを作るための原盤製造設備、基板成形設備、反射膜の蒸着設備といった大型設備が不用となり、ユーザーが小型の書き込み装置を用いて追記型の光ディスクに書込んだ情報を広く普及したCDプレーヤーで簡単に再生することができるという利点がある。

しかし、この方式に用いられるCD-ライトワンス型ディスクは、追記型光ディスク用の書き込み装置で書き込みができ、しかも、CDプレーヤーで再生できなければならないため、追記型の光ディスクの特性とCDまたはVDの性能とを同時に有していなければならない。換言すれば、CD-ライトワンス型ディスクは追記型光ディスク用の書き込み装置で非可逆変形ができる高い記録特性、特に高い記録感度特性と、CDプレーヤーで再生ができる再生特性、特に高い反射特性との両方の性能を持っていなければならない。この記録感度特性と反射特性とを同時に大きくすることは一般には極めて困難である。

これまでに提案されたCD-ライトワンス型ディスクは、追記型光ディスクの記録膜にAu、Al等の高反射率の反射膜を設けて反射特性を高くしたものが多く、これらの反射膜の材料はいずれも熱伝導が高いために、記録時に記録膜に吸収されたレーザーエネルギーが有効に利用できず、従って、十分満足できるような記録感度が得られなかった。

発明が解決する課題

従って、本発明はの目的は、上記問題点のない高反射率で且つ高記録感度のCD-ライトワンス型ディスクを提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、高反射率且つ高記録感度が得られる反射膜を種々検討した結果、Au、Al等の純金属に少量の異種金属を混合して合金化することによって上記問題点を解決できることを見出し本発明を完成した。

本発明の提供する追記型の光情報記録媒体は、基板上に形成されたレーザー光の照射によって非可逆的な形状および/または形態変化を生じる記録層と、この記録層上に形成された反射層とを有する追記型の光情報記録媒体において、上記反射層がAu、Ag、Cu、Alからなる群（以下この群をA群と呼ぶ）の中から選択された少なくとも1種の元素と、Cr、Ti、Si、Ta、Nb、Pt、Ir、Fe、Re、Sb、Zr、Sn、Ni、Tl、Pd、Coからなる群（以下この群をB群と呼ぶ）の中から選択された少なくとも1種の元素との合金の薄膜であることを特徴としている。

上記基板は一般にディスク形状であるが、カードやドラム状のものでもよい。基板の材料はガラス、金属、セラミック、プラスチックにすることができるが、特に透明なプラスチックが好ましい。

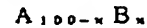
透明プラスチック基板材料としては、射出成形可能なポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート樹脂等）、アモルファスポリオレフィン等の特殊オレフィン樹脂の他に、

2 P 法と呼ばれる注型成形用のエポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記の追記型の記録層は、レーザー光によって非可逆的な形状および／または形態の変化を生じさせる公知の任意の材料を用いることができる。具体的には、Te-Se、Te-Se-Pb、Te-Se-Ti-Ag、Te-Bi、Te-C-H等のTeを主成分とした合金薄膜、シアニン系、フタロシアニン系等の有機色素薄膜等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。この記録膜およびその成膜方法は公知であり、また、本発明の対象ではないので詳細は省略するが、一般に、Te系の合金薄膜の場合には蒸着、スパッタリング等の物理蒸着法を用い、有機色素薄膜の場合にはスピコート等の塗布法を用いることが多い。また、これら記録膜の厚さは各記録膜の特性によって決められた範囲に選択する。

本発明の特徴は、上記A群の中から選択された少なくとも1種の金属元素と、上記B群の中から選択された少なくとも1種の元素との合金によ

(3) て反射膜を作る点にあり、この合金の組成は下記の式を満足するようにするのが好ましい：



(ここで、XはBの元素の原子%で $0 < X \leq 10$ である)

合金中のBの含有量が10%を超えると十分満足な高反射率が得られない。

また、反射層の膜厚は合金組成によって異なるが、一般には100Å~1000Å、好ましくは200Å~600Åにする。100Å以下では十分高い反射率が得られずまた1000Åを超えると満足できる記録感度が得られない。

反射膜は一般に蒸着、スパッタリング等の物理的蒸着法によって記録膜上に直接形成することができる。蒸着源としては上記合金を直接用いるか、Aの金属とBの金属を同時に用いて、各蒸着源の面積を変えるか、各蒸着源に加えるE Bガンのエネルギーを変えるか、蒸着レートを変えて、基板上で上記の組成比となるようにする。

第1図は本発明が特に好ましく適用される追記

型の光ディスクの断面構造を示す概念図であり、透明プラスチック基板1上に形成された記録層2の上に本発明による反射層3が形成されている。実際には、この構成の光ディスクを2枚を反射層3が互いに対向した状態で貼り合わせて用いることが多い。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例、比較例では得られた光ディスクの記録・再生特性を評価用測定装置で測定しているが、ディスク基板に付ける案内溝、信号ビット等をCD用規格に合わせることによって、CDプレーヤーで再生することが可能であるということは理解できよう。

実施例1

射出成形法で作られた直径が120mm、厚さが1.2mmのISO規格のスパイラル溝付きポリカーボネート樹脂のディスク基板にDCスパッタリング装

置でTeSeTiAgの4成分の合金ターゲット [Te:Se:Ti:Ag(原子比)=90.0:8.9:1.0:0.1] を用いてTe系の記録層を300Åの膜厚に成膜した。

次いで、同じDCスパッタリング装置中でアルミニウムとクロムの2元ターゲット (Al:Crの面積比=95:5) を用いて、上記のTe系の記録膜の上に膜厚300ÅのAl₉₅Cr₅の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについてを780nmの半導体レーザーを用いてC/N比、記録感度および反射率を測定した。

なお、C/N比は780nmの半導体レーザーを用いて線速1.3m/秒、記録周波数700kHzで、duty=30%の条件で書き込みを行ない、0.7mWで読み出したときのC/Nの最大値であり、記録感度は上記の測定条件でC/N=45dBになる書き込み出力を表している。

得られた結果は、C/Nが48dB、記録感度が4mW、反射率が35%であった。

比較例 1

実施例 1 の操作を繰り返したが、この場合には、反射膜用のターゲットとして $Al_{95}Cr_5$ の代わりに純金属の Al を用いて 300 Å の Al の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて、実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度、反射率を測定した結果、C/N は 47 dB、記録感度は 5 mW、反射率は 36% であった。

実施例 1 の結果と比較すると、本発明による実施例 1 では、反射率の低下割合 $(35-36)/36 = -3\%$ に比べて、記録感度は $(5-4)mW/5mW = +20\%$ の率で大幅に向上することが分かる。

実施例 2

実施例 1 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Al_{95}Cr_5$ の代わりに金とクロムとの 2 元ターゲット (Au : Cr の面積比 = 95 : 5) を用いて Te 系の記録膜の上に膜厚 300 Å の $Au_{95}Cr_5$ の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1

- (4) と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

比較例 2

実施例 2 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Au_{95}Cr_5$ の代わりに純金を用いて 300 Å の Au の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

実施例 3

実施例 1 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Al_{95}Cr_5$ の代わりに銅とクロムとの 2 元ターゲット (Cu : Cr の面積比 = 95 : 5) を用いて Te 系の記録膜の上に膜厚 300 Å の $Cu_{95}Cr_5$ の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

比較例 3

実施例 3 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Cu_{95}Cr_5$ の代わりに純銅を用いて 300 Å の Cu の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

実施例 4

実施例 1 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Al_{95}Cr_5$ の代わりに銀とクロムとの 2 元ターゲット (Ag : Cr の面積比 = 95 : 5) を用いて Te 系の記録膜の上に膜厚 300 Å の $Ag_{95}Cr_5$ の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

比較例 4

実施例 4 の操作を繰り返したが、この場合には

反射膜用のターゲットとして $Ag_{95}Cr_5$ の代わりに純銀を用いて 300 Å の Ag の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

実施例 5

実施例 1 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Al_{95}Cr_5$ の代わりにアルミとチタンとの 2 元ターゲット (Al : Ti の面積比 = 95 : 5) を用いて Te 系の記録膜の上に膜厚 300 Å の $Al_{95}Ti_5$ の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

実施例 6

実施例 1 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Al_{95}Cr_5$ の代わりにアルミと珪素との 2 元ターゲット (Al : Si の面積

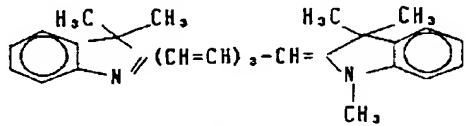
比=95 : 5) を用いて Te 系の記録膜の上に膜厚 300 Å の $Al_{95}Si_5$ の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

実施例 7

2P 法によってガラス基板上に紫外線硬化型の樹脂を用いて ISO 規格のスパイラル溝を付けた直径が 120 mm、厚さが 1.2 mm の光ディスク基板上にスピコーターを用いてシアニン系色素薄膜を 1200 Å の厚さに成膜した。

このシアニン系色素は下記の式で表される化合物であり、この色素の 0.1 % 2,2'-ジクロロエタン溶液を塗布した：



このシアニン系色素薄膜の記録膜の上に実施例 1 と同じアルミニウムとクロムの 2 元ターゲット

大幅に向上することが分かる。

実施例 7 の結果と比較すると、本発明による実施例 7 では、反射率の低下割合 $(63-65)/65 = -3\%$ に比べて、記録感度は $(8.5-7.5)\text{mW}/8.5\text{mW} = -24\%$ の率で大幅に向上することが分かる。

実施例 8

実施例 7 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Al_{95}Cr_5$ の代りに金とクロムとの 2 元ターゲット ($Au : Cr$ の面積比 = 95 : 5) を用いてシアニン系色素薄膜の上に膜厚 300 Å の $Au_{95}Cr_5$ の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

比較例 6

実施例 8 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Au_{95}Cr_5$ の代りに純金を用いてシアニン系色素薄膜の上に 300 Å の Au

(5) ($Al : Cr$ の面積比 = 95 : 5) を用いて、DC スパッタリング装置中で膜厚 300 Å の $Al_{95}Cr_5$ の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについてを 780 nm の半導体レーザーを用いて C/N 比、記録感度および反射率を測定した。

C/N は 53 dB、記録感度は 7.5 mW、反射率は 63 % であった。

比較例 5

実施例 7 の操作を繰り返したが、この場合には反射膜用のターゲットとして $Al_{95}Cr_5$ の代りに純金属の Al を用いてシアニン系色素薄膜の上に 300 Å の Al の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

実施例 7 の結果と比較すると、本発明による実施例 7 では、反射率の低下割合 $(65-63)/65 = 3\%$ に比べて、記録感度が $7.5\text{mW}/8.5\text{mW} =$ %

の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

実施例 9

実施例 7 の操作を繰り返したが、この場合には有機記録材としてシアニン系色素の代わりにフタロシアニン系色素 (オレオノール ファースト ブルー EL、住友化学社製) のトルエン溶液 (色素 : 溶媒 = 1 : 60 重量比) をスピコーターにより 1200 Å 成膜した。得られたフタロシアニン系色素の記録膜上に実施例 2 で用いたのと同じ金とクロムとの 2 元ターゲット ($Au : Cr$ の面積比 = 95 : 5) を用いて DC スパッタリング装置中で膜厚 300 Å の $Au_{95}Cr_5$ の反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例 1 と同様にして C/N 比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1 に示してある。

(6)

表-1

No	記録層	反射層	C/N (dB)	記録感度 (mW)	反射率 (%)
実施例1	TeSeTiAg	Al ₉₅ Cr ₅	48	4	35
比較例1	"	Al	47	5	36
実施例2	"	Au ₉₅ Cr ₅	47	5.5	50
比較例2	"	Au	48	6.5	52
実施例3	"	Cu ₉₅ Cr ₅	48	6.5	48
比較例3	"	Cu	47	7.5	48
実施例4	"	Ag ₉₅ Cr ₅	47	6.5	48
比較例4	"	Ag	47	6.0	48
実施例5	"	Al ₉₅ Ti ₅	47	4.5	36
実施例6	"	Al ₉₅ Si ₅	47	4.5	35
実施例7	シアン系色素	Al ₉₅ Cr ₅	53	7.5	63
比較例5	"	Al	54	8.5	65
実施例8	"	Au ₉₅ Cr ₅	56	8.5	73
比較例6	"	Au	56	10.0	75
実施例9	フタロシアニン系色素	Au ₉₅ Cr ₅	54	7.0	75
比較例7	"	Au	54	8.0	75

比較例7

実施例9の操作を繰り返したが、この場合には1 射膜用のターゲットとしてAu₉₅Cr₅ 代わりに純金を用いてシアニン系色素薄膜の上に300ÅのAuの反射膜を成膜した。

得られた追記型の光ディスクについて実施例1と同様にしてC/N比、記録感度および反射率を測定した結果は表-1に示してある。

発明の効果

以上の結果から明らかなように、本発明による合金薄膜を反射層として用いた光ディスクはその合金の主成分である金属元素を単独で反射層として用いた場合に比べて、記録感度が大幅に向上し、従って、追記型記録媒体用の書き込み装置で記録する場合の感度不足が大幅に完全される。

4. 図面の簡単な説明

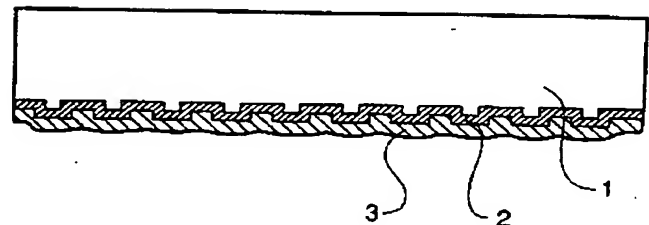
第1図は本発明が適用される追記型の光ディスクの断面構造を示す概念図。

(主な参照番号)

- 1 : 基板 2 : 記録層
3 : 反射層

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社
代 理 人 弁理士 越 場 隆

第1図



- 1....基板
2....記録層
3....反射層